

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07188510 A

(43) Date of publication of application: 25.07.95

(51) Int. Cl

C08L 53/02

C08K 3/04

C08K 3/36

C08L 7/00

C08L 9/00

(21) Application number: 05331859

(71) Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE

(22) Date of filing: 27.12.93

(72) Inventor: KAWAMO TETSUJI
AIBE SADAFUMI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition capable of increasing abrasion resistance while keeping the gripping performance and low fuel cost and improving the external flaw resistance and the fatigue life in repeated stretching.

CONSTITUTION: This rubber composition is produced by compounding (i) a natural rubber and/or a polyisoprene rubber and (ii) a styrene-butadiene copolymer rubber

and/or a polybutadiene rubber with (iii) an A-B type block copolymer composed of (A) a block having a styrene content of 0-30wt.%, a butadiene content of 100-70wt.% and a 1,2-vinyl bond content of 5-40% and (B) a block having a styrene content of 0-30wt.%, a butadiene content of 100-70wt.% and a 1,2-vinyl bond content of 370% at a weight ratio (A/B) of (20-80)/(80-20). The amount of the A-B type block copolymer is 0.5-20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the sum of the components (i), (ii) and (iii).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188510

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 53/02	L LY			
C 08 K 3/04	K CT			
3/36	K CX			
C 08 L 7/00	L BD			
9/00				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-331859	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成5年(1993)12月27日	(72)発明者	川面 哲司 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	相部 貞文 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人	弁理士 宇井 正一 (外3名)

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 グリップ性能や低燃費性を保持しながら耐摩耗性を高めることができ、また耐外傷性や繰り返し伸張における疲労寿命を向上させることができるゴム組成物を開発する。

【構成】 (i) 天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴム並びに (ii) スチレン-ブタジエン共重合ゴム及び／又はポリブタジエンゴムに、(iii) スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1,2-ビニル結合含量5～40%のブロック(A)と、スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1,2-ビニル結合含量が70%以上のブロック(B)とからなり、重量比で(A)／(B)が2.0～8.0／8.0～2.0のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分(i),(ii)及び(iii)の合計量100重量部当り0.5～2.0重量部であるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム並びに (ii) スチレンーブタジエン共重合ゴム及び／又はポリブタジエンゴムに、 (iii) スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1, 2-ビニル結合含量5～40%のブロック (A) と、スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1, 2-ビニル結合含量が70%以上のブロック (B) とからなり、重量比で (A) ／ (B) が20～80／80～20のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び (iii) の合計量100重量部当り0.5～20重量部であるゴム組成物。

【請求項2】 補強剤としてカーボンブラック及び／又はシリカを前記成分 (i), (ii) 及び (iii) の合計量100重量部当り20～100重量部を更に配合して成る請求項1に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは天然ゴム (NR) 及び／又はポリイソプレンゴム (IR) と、スチレンーブタジエン共重合ゴム (SBR) 及び／又はポリブタジエンゴム (BR) とから成るゴム配合にブタジエン又はブタジエン及びスチレンから成るA-B型ブロック共重合体を配合して成る、低発熱性やグリップ性能を低下させることなく耐摩耗性を向上させることができ、更に耐疲労性や耐外傷性を向上させることができ、タイヤトレッド用やサイドウォール用などとして、更にはトラックベルトのカバー材、ダイヤフラム、コンベアベルトなどにも有用なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車などのタイヤ用ゴム組成物に対しては、走行安定性、低燃費性などの各種性能の改善が求められており、例えばタイヤトレッド用ゴム組成物として低発熱性と共にグリップ性能及び耐摩耗性の良好なことが要求され、またタイヤサイドウォール用ゴム組成物として軽量化をはかりながら、耐外傷性や繰り返し伸張における疲労寿命の向上が要求されている。

【0003】 低燃費タイヤ用キャップトレッド用ゴム組成物として、例えば特開昭61-218404号公報には、補強剤としてシリカを配合して低発熱化することが提案されているが、この配合物は耐摩耗性が問題である。また特開平5-1298号公報には末端変性(芳香族第3級アミノ基)ポリマーを用いて低発熱化することが提案されているが、これも耐摩耗性が問題である。更に、特開平4-356544号公報には、特定の低発熱化剤(ジニトロジアミノ化合物)を配合して転動抵抗を低下させ、低温特性を向上させているが、これはポリイソプレンにしか有効でなく、一般的な実用性に欠けると

いう問題がある。

【0004】 更に特開平5-170973号公報には特定の改良されたカーボンブラックを配合することによって高度の耐摩耗性を保持しながら、改善された低発熱性を有するタイヤトレッド用ゴム組成物が提案されているが、ますます高まる高耐摩耗性、低燃費性の要求によりポリマー側からの更なる改良が必要である。

【0005】 一方、タイヤサイドウォール用ゴム組成物として従来は天然ゴム／ブタジエン重合体ゴムのブレンド系が主体であったが、軽量化の要求に伴ってゲージダウンさせると、耐外傷性が低下するという問題があつた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従つて、本発明は前記した従来技術の問題点を排除してグリップ性能及び低燃費性を良好な状態に保持したまま、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0007】 本発明は、また、軽量化の要求に応えながら、耐外傷性や繰り返し伸張における疲労寿命を向上させることができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、 (i) 天然ゴム (NR) 及び／又はポリイソプレンゴム (IR) 並びに (ii) スチレンーブタジエン共重合ゴム (SBR) 及び／又はポリブタジエンゴム (BR) に、 (iii) スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1, 2-ビニル結合含量5～40%のブロック (A) と、スチレン含量0～30重量%及びブタジエン含量100～70重量%で1, 2-ビニル結合含量が70%以上のブロック (B) とからなり、重量比で (A) ／ (B) が20～80／80～20のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び (iii) の合計量100重量部当り0.5～20重量部であるゴム組成物が提供される。

【0009】

【作用】 本発明によれば、 (i) NR及び／又はIR並びに (ii) SBR及び／又はBRブレンド系に (iii) 特定のブロック共重合体 (A-B) を配合することによって、低発熱性及びグリップ性能を低下させることなく耐摩耗性を向上させることができ、更に耐疲労性や耐外傷性を向上させることができる。

【0010】 本発明に係るゴム組成物に配合されるNR、IR、SBR及びBRは従来から各種ゴム用途にゴム成分として一般に使用されている任意のポリマーとすることができる、NR／IR及びSBR／BRのブレンド比並びに (i) NR及び／又はIR／(ii) SBR及び／又はBRのブレンド比はゴム組成物の用途に従って選定することができる。かかる選定は当業者であれば適宜

なし得るところであるが、例えば乗用車用タイヤトレッド用ゴム組成物としては NR/SBR = 20~80/80~20、タイヤサイドウォール用ゴム組成物としては NR/BR = 40~60/60~40、トラック、バス用タイヤトレッド用ゴム組成物としては NR/BR = 80~95/20~5などが選定できる。

【0011】次に本発明によれば、上記ブレンド系に、特定のA-B型ブロック共重合体を配合することによって前記本発明の目的を達成することができ、このA-B型ブロック共重合体の配合量が少な過ぎると、所望の改良効果が得られず、逆に多過ぎると本来のゴム物性である低発熱性やグリップ性能などが失われるので好ましくない。かかる観点から本発明で用いるA-B型ブロック共重合体は全ポリマー成分（A-B型ブロック共重合体も含む）100重量部に対して、A-B型ブロック共重合体を0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部配合する。

【0012】本発明で用いるA-B型ブロック共重合体はスチレン（ST）及びブタジエンから成り、ブロック成分A及びBのスチレン含量（ST）及び1,2-ビニル結合（VN）並びにA成分及びB成分の重量比率（A）/（B）は下記の通りである。

（A）ST/VN = 0~30重量% / 5~40%、好ましくはST/VN = 5~30重量% / 5~30%

（B）ST/VN = 0~30重量% / 70%以上、好ましくはST/VN = 5~30重量% / 73~80%

（A）/（B）= 20~80/80~20、好ましくは25~65/65~25

【0013】ブロック成分（A）のスチレン含量が少な過ぎるとブロックポリマー自体の強度が低下し得られる耐摩耗性の向上効果が小さくなってしまう。逆に多過ぎるとBR系又は低スチレン含量のSBR系での効果がなくなるので好ましくない。またブロック成分（A）中の1,2-ビニル結合含量が少な過ぎるものは製造がむずかしく、多過ぎると耐摩耗性向上等の効果がなくなってしまうので好ましくない。

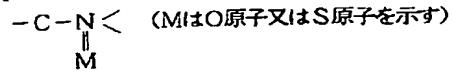
【0014】一方、ブロック成分（B）のスチレン含量が多過ぎるとNRとの相溶性が悪くなり、ひいては耐摩耗性の向上効果が低下するので好ましくない。またブロック成分（B）中の1,2-ビニル結合含量が少な過ぎると同様に、耐摩耗性等の向上効果が低下する。また多いものは製造が困難である。

【0015】本発明において使用するA-B型ブロック共重合体は公知のポリマーであり、一般的にはブチルリチウムなどの有機アルカリ金属化合物触媒を用いてヘキサンなどの有機溶媒中で例えばスチレン及びブタジエンとを重合させてブロック（A）を製造し、末端リビング状態のこのブロックに更に例えばスチレン及びブタジエンを添加してブロック（B）を製造するもので、この際に所望によりモノマー配合量比、ビニル化剤の添加、重

合条件などを適宜選定して目的のブロック共重合体を得ることができる。なお、かかるA-B型ブロック共重合体は例えば環状アミン、

【0016】

【化1】



【0017】結合を有する化合物、例えばアミド化合物、イミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物などの変性剤で末端変性されていてもよく、かかる末端変性ブロックはA-B型ブロック共重合体の共重合完了後、リビング状態で適当な変性剤を添加することによって製造することができる。

【0018】本発明のゴム組成物には、必要に応じ、ゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック10~100重量部、好ましくは20~90重量部及び/又はシリカ10~100重量部、好ましくは20~90重量部を配合することができる。カーボンブラック及びシリカとも従来ゴム組成物に一般的に配合されている任意のものを用いることができる。

【0019】本発明のゴム組成物には前記ポリマー分及び必要に応じてカーボンブラックや珪酸塩系填料に加えて、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤などの自動車タイヤ用その他のゴム組成物に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができます。例えば、硫黄の配合量は100重量部当り1.2重量部以上、更に好ましくは1.5~3.0重量部するのが好ましい。加硫条件も一般的な範囲である。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。なお、以下の例における物性測定は下記方法で行った。

【0021】1) 反発弾性：JIS K 6301の方法に準じて測定。

【0022】2) 摩耗ランボーン：ランボーン摩耗試験機を用いて表示の条件で測定した。比較例4及び比較例7の値を100としてそれぞれ指数表示した。

【0023】3) 定歪疲労寿命指数

実施例及び比較例の配合物を160℃で20分間加硫後JIS K 6301に規定の3号ダンベルを作成し、この3号ダンベルに100%の一定歪を繰り返し与え、破断回数を調べることにより疲労寿命を測定した。測定はそれぞれn=6で行い、それぞれの破断回数より正規確率分布による50%残存確率を求めた。結果は比較例7の値を100とした指数で表示した。数字の大きい方が疲労寿命が長いことを示す。

【0024】4) 耐外傷性指数

実施例及び比較例の配合物を160℃で20分間加硫して、厚さ約6cmの加硫物サンプルを作成し、このサンプルにスチール製の針を1.5cmの高さより荷重2kgで落下させた。この時の針がサンプルへささった深さを測定した。測定はそれぞれn=5で行い、その平均値を求めた。結果は比較例7の値を100とした指標で表示した。数字の大きい方が耐外傷性が高い（すなわち針のささる深さが浅い）ことを示す。

【0025】実施例1～16及び比較例1～5

表1及び表2に示す配合（重量部）の各成分を配合し、*

表1

(重量部)

	比 較 例					実 施 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
NR	100	—	70	50	30	49.5	47.5	45	42.5	49.5
SBR(ST/VN=25/35)	—	100	30	50	70	49.5	47.5	45	42.5	—
プロックI-1**	—	—	—	—	—	—	—	10	15	—
プロックII-2**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
プロックIII-3**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カーボン(N339)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SANTOFLEX 13**	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
合 計	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25
反発弾性										
0℃	38	28	33	32	31	31	32	31	32	31
60℃	66	63	64	63	65	63	65	64	63	64
摩耗ランボーン**										
摩耗減量(cc)	0.2009	0.2687	0.2449	0.2458	0.2423	0.2319	0.2356	0.2362	0.2292	0.2971
耐摩耗性指數	122	91	100	100	101	106	104	104	107	107

* 1 : ブロック(A):ST/VN=20/8、ブロック(B):ST/VN=14/77、(A)/(B)比:50/50

* 2 : ブロック(A):ST/VN=20/8、ブロック(B):ST/VN=14/77、(A)/(B)比:30/70 (末端環状アミン変性有り)

* 3 : ブロック(A):ST/VN=20/8、ブロック(B):ST/VN=14/77、(A)/(B)比:30/70

* 4 : 1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

* 5 : スリップ率=25%、荷重=5kg、時間=4分、温度=室温、砥石=K-80

【0027】

【表2】

表2

(重量部)

	実 施 例										
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
NR	47.5	45	42.5	49.5	47.5	45	42.5	63	27	66.5	28.5
SBR(ST/VN=25/35)	47.5	45	42.5	49.5	47.5	45	42.5	27	63	28.5	66.5
プロックI-1**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックII-2**	5	10	15	—	—	—	—	10	10	—	—
プロックIII-3**	—	—	—	1	5	10	15	—	—	5	5
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カーボン(N339)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SANTOFLEX 13**	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
合 計	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25	163.25
反発弾性											
0℃	30	29	29	30	31	30	29	31	29	31	29
60℃	63	64	64	64	64	64	62	63	64	64	63
摩耗ランボーン**											
摩耗減量(cc)	0.2234	0.2137	0.2382	0.2971	0.2218	0.2335	0.2235	0.2415	0.2277	0.2296	0.2223
耐摩耗性指數	110	115	104	107	111	105	110	106	108	107	111

* 1～* 5 : 表1脚注参照

【0028】実施例17~28及び比較例6~9

表3及び表4に示す配合(重量部)の各成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルのバンパリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴ*

*ム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表3及び表4に示す通りであった。

【0029】

【表3】

表3

(重量部)

	比較例				実施例									
	6	7	8	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
NR	100	80	60	79.5	77.5	72.5	79.5	77.5	72.5	79.5	77.5	72.5		
BR(BR1220)	—	20	40	19.5	17.5	12.5	19.5	17.5	12.5	19.5	17.5	12.5		
ゴムカリマ-IV ^{**1}	—	—	—	—	5	15	—	—	—	—	—	—		
ゴムカリマ-V ^{**2}	—	—	—	—	—	—	1	5	15	—	—	—		
ゴムカリマ-VI ^{**3}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5	15		
アロマオイル	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
カーボン(N220)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
SANTOPLEX 13 ^{**4}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
合計	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5	183.5		
定重疲労寿命 (重率=100%)	87	100	113	111	109	110	109	113	108	108	114	109		
耐外傷性指数	114	100	92	109	108	110	110	111	110	108	109	113		
摩耗ランボーン ^{**5} 摩耗減量(cc)	0.1757 92	0.1623 100	0.1473 110	117	112	109	115	116	109	111	109	109		
耐摩耗性指数														

*1: ブロックA(ST/VN=20/8)、ブロックB(ST/VN=14/77)、(A)/(B)比(50/50)

*2: ブロックA(ST/VN=0/14)、ブロックB(ST/VN=14/77)、(A)/(B)比(50/50)

*3: ブロックA(ST/VN=20/8)、ブロックB(ST/VN=0/71)、(A)/(B)比(50/50)

*4: 1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

*5: スリップ率=25%、荷重=5kg、時間=4分、温度=室温、砥石=K-80

【0030】

表4

(重量部)

	比較例	実施例			
		9	26	27	28
NR	40	39.5	37.5	32.5	
BR(BR1220)	60	59.5	57.5	52.5	
ゴムカリマ-IV ^{**1}	—	1	5	15	
ゴムカリマ-V ^{**2}	—	—	—	—	
ゴムカリマ-VI ^{**3}	—	—	—	—	
アロマオイル	15	15	15	15	
カーボン(N220)	60	60	60	60	
亜鉛華	3	3	3	3	
ステアリン酸	2	2	2	2	
SANTOPLEX 13 ^{**4}	1	1	1	1	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	
合計	183.5	183.5	183.5	183.5	
定重疲労寿命 (重率=100%)	117	126	129	126	
耐外傷性指数	84	93	97	96	
摩耗ランボーン ^{**5} 摩耗減量(cc)	0.1335 122	129	130	128	
耐摩耗性指数					

*1~*5: 表3脚注参照

【0031】

50 【発明の効果】以上、説明したように、本発明に従え

ば、低発熱性（60℃における反撥弾性が高いほど良好）、グリップ性能（0℃における反撥弾性が低いほどウェットグリップ良好）を低下させることなく、耐摩耗性（表1～4の耐摩耗性指数が大きいほど良好）を向上させることができ、更に耐摩耗性が良好で、定歪疲労寿命及び耐外傷性に優れた（表3及び4において、いずれも指数が高い方が良好）ゴム組成物を得ることができる。

【0032】例えば、表1及び表2に示すように、本発明に従った実施例1～12の配合（N R / S B R = 50 / 50の配合にブロック共重合体を添加）を比較例4（N R / S B R = 50 / 50）と比較すると明らかなように、本発明例ではブロック共重合体の配合により反撥弾性（0℃及び60℃）が同等以上で耐摩耗性を高めることができる。同じことはN R / S B R = 70 / 30の

比較例3と実施例13及び15並びにN R / S B R = 30 / 70の比較例5と実施例14及び16の結果についてもいえる。なお、比較例1の天然ゴム単味の場合には耐摩耗性には優れるが、0℃の反撥弾性に劣り、S B R 単味の場合には反撥弾性（0℃及び60℃）は良好であるが耐摩耗性に劣る。

【0033】一方、表3及び表4に示すように、本発明に従った実施例17～25と比較例7及び8との比較から明らかなように、ブロック共重合体の配合により、定歪疲労寿命、耐外傷性及び耐摩耗性のいずれの点においても優れた組成物が得られる。また比較例9と実施例26～28の結果から、B Rが多いN R / B R ブレンド系においてもブロック共重合体の配合により定歪疲労寿命、耐外傷性及び耐摩耗性の良好なゴム組成物が得られることが明らかである。